

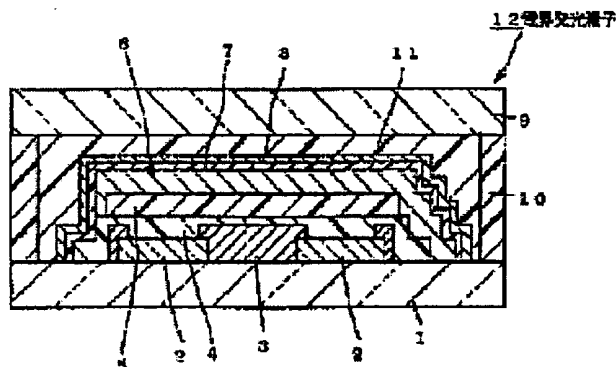
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

Patent number: JP2000068050
Publication date: 2000-03-03
Inventor: KOMAKI MASANORI; OKADA OSAMU; KONO ICHIRO
Applicant: CASIO COMPUTER CO LTD
Classification:
- international: *H05B33/04; H05B33/10; H05B33/04; H05B33/10;*
(IPC1-7): H05B33/04; H05B33/10
- european:
Application number: JP19980251805 19980824
Priority number(s): JP19980251805 19980824

Report a data error here

Abstract of JP2000068050

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescent element which suppresses generation and growth of dark spots and has long service life for luminescence. **SOLUTION:** Anodes 2, a positive hole transporting layer 4, an electron transport layer 5 and a cathode 6 are formed on a transparent substrate 1, to form an electroluminescent part. The whole electroluminescent part is covered with an organic protective film 7 and an inorganic protective film 8. A back substrate 9 is laminated opposite to the transparent substrate 1 via a sealing member 10 made of a UV setting resin, then the sealing member 10 is cured. Thereafter, a UV adhesive 11 is injected into a gap between both the substrates 9, 1 and is cured. The electroluminescent element 12 formed in this manner can prevent infiltration of air by the organic protective film 7 and the inorganic protective film 8. In addition, the use of the sealing member 10 and the UV adhesive 11 made of the photosetting resin can suppress the generation of gas from them at curing, which also efficiently suppresses the deterioration of the electron transporting layer 5 and the back electrode 6, further suppresses generation and growth of dark spots.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-68050

(P2000-68050A)

(43) 公開日 平成12年3月3日 (2000.3.3)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/04		H 0 5 B 33/04	3 K 0 0 7
33/10		33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-251805

(22) 出願日 平成10年8月24日 (1998.8.24)

(71) 出願人 000001443

カシオ計算機株式会社

東京都渋谷区本町1丁目6番2号

(72) 発明者 小牧 政教

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

(72) 発明者 岡田 修

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

(74) 代理人 100074985

弁理士 杉村 次郎

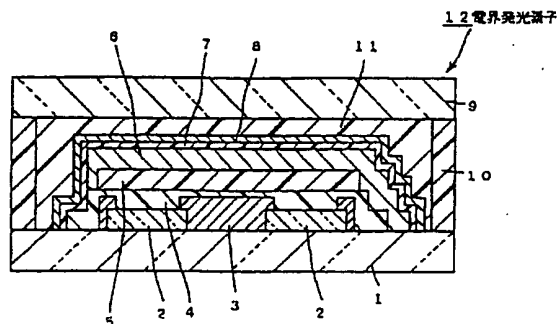
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電界発光素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 黒点の発生・成長を抑制し、発光寿命の長い電界発光素子を提供する。

【解決手段】 透明基板1の上にアノード電極2と正孔輸送層4と電子輸送層5をカソード電極6を形成して電界発光部とし、電界発光部全体を覆う有機保護膜7と無機保護膜8を形成する。背面基板9と透明基板1とを対向させてUV硬化樹脂でなるシール材10を介して両基板9、10を貼り合わせてシール材10を硬化させる。その後、両基板間の間隙にUV接着剤11を注入して硬化させる。このようにして形成された電界発光素子12は、有機保護膜7と無機保護膜8とで外気の侵入を防止できる。また、光硬化性樹脂でなるシール材10とUV接着剤11を採用しているため、硬化に際してこれらの部材からのガスの発生を抑えることができるため、電子輸送層5と背面電極6の劣化を有効に抑制することができ、黒点の発生・成長を抑制できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極が積層された電界発光素子であって、少なくとも、前記電界発光層及び背面電極を覆うように保護膜が形成され、前記保護膜の上方に前記前面基板と対向する背面基板が配置され、前記前面基板と前記背面基板とで挟まれる空間の周囲がシール材で囲まれると共に、該空間に光硬化性樹脂が硬化されて充填されてなることを特徴とする電界発光素子。

【請求項2】 前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とが積層されてなることを特徴とする請求項1記載の電界発光素子。

【請求項3】 前記無機保護膜は、二酸化セリウム(CeO_2)中に SiO_2 を導入してなることを特徴とする請求項2記載の電界発光素子。

【請求項4】 前記シール材は、光硬化性樹脂で形成されていることを特徴とする請求項1～請求項3に記載の電界発光素子。

【請求項5】 前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極を積層する工程と、前記前面基板上の少なくとも電界発光層及び背面電極を覆う保護膜を形成する工程と、背面基板の周縁に沿ってシール材を周回して形成する工程と、前記シール材を介して前記前面基板と背面基板とを貼り合わせて、前記前面電極、電界発光層、背面電極、及び保護膜を前記両基板間に封止する工程と、前記両基板間の間隙に光硬化性樹脂を注入して硬化させる工程と、を備えることを特徴とする電界発光素子の製造方法。

【請求項6】 前記シール材は、光硬化性樹脂でなることを特徴とする請求項5記載の電界発光素子の製造方法。

【請求項7】 前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とを積層してなることを特徴とする請求項5又は請求項6に記載の電界発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、有機EL（エレクトロルミネッセンス）材料を用いた電界発光素子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】有機EL材料を発光層に用いた電界発光素子は、自己発光を行うため視認性が高く、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、直流低電圧駆動素子を実現するものとして注目を集めている。このような有機EL材料を用いた電界発光素子は、無機薄膜素子（有機分散型無機EL素子）、例えば $\text{ZnS}:\text{Mn}$ 系の無機薄膜素子に比較して、長期保存信頼性（寿命）に欠けるなどの実用化を阻む問題点を有していた。しかし、最近では、有

機薄膜層を形成する有機材料の改良、カソード金属材料の改良、パッシベーション（ガスバリア膜）の研究が進み、環境放置信頼性試験においても改善されてきている。有機EL材料層を発光層に用いた電界発光素子としては、2層型構造（正孔輸送層と発光層）の開発と、さらにその発光層にレーザ色素をドーピングすることにより発光効率が改善され、素子駆動時の半減寿命も1万時間を越える報告がなされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このような電界発光素子の半減寿命の測定は、窒素雰囲気、不活性ガス雰囲気、真空下の常温の環境で測定されたものがほとんどであり、実際の使用における信頼性に欠ける点が指摘されている。また、このような電界発光素子における大きな問題点の1つとして、有機層の劣化に伴い非発光領域であるダークスポットの成長がある。このダークスポットは、封止プロセスにおいて例えば100℃以上の熱履歴を与えることで成長が助長されたり、接着樹脂から出るガスの影響などにより成長が助長される。さらに、このような電界発光素子においては、既存接着樹脂（封止樹脂）での低ガスバリア性の問題などが指摘されている。

【0004】本発明は、ダークスポットの発生・成長を抑制した電界発光素子及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極が積層された電界発光素子であって、少なくとも、前記電界発光層及び背面電極を覆うように保護膜が形成され、前記保護膜の上方に前記前面基板と対向する背面基板が配置され、前記前面基板と前記背面基板とで挟まれる空間の周囲がシール材で囲まれると共に、該空間に光硬化性樹脂が硬化されて充填されてなることを特徴としている。

【0006】従って、請求項1記載の発明では、少なくとも電界発光層と背面電極とが保護膜で覆われているため、外気による電界発光層の劣化や背面電極の酸化などを抑制することができ、前面基板と背面基板とシール材とで封止されると共に、光硬化性樹脂が注入されているため、電界発光部の封止を確実にすることができる。また、注入される光硬化性樹脂は、硬化に伴ってガスを発生させないため、電界発光層や背面電極の劣化をより抑制することができる。

【0007】請求項2記載の発明は、請求項1記載の電界発光素子であって、前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とが積層されてなることを特徴としている。

【0008】請求項3記載の発明は、請求項2記載の電界発光素子であって、前記無機保護膜は、二酸化セリウム(CeO_2)中に SiO_2 を導入してなることを特徴と

している。

【0009】請求項4記載の発明は、請求項1～請求項3に記載の電界発光素子であって、前記シール材は、光硬化性樹脂で形成されていることを特徴としている。

【0010】請求項5記載の発明は、電界発光素子の製造方法であって、前面基板上に、順次、前面電極、電界発光層、背面電極を積層する工程と、前記前面基板上の少なくとも電界発光層及び背面電極を覆う保護膜を形成する工程と、背面基板の周縁に沿ってシール材を周回して形成する工程と、前記シール材を介して前記前面基板と背面基板とを貼り合わせて、前記前面電極、電界発光層、背面電極、及び保護膜を前記両基板間に封止する工程と、前記両基板間の隙間に光硬化性樹脂を注入して硬化させる工程と、を備えることを特徴としている。

【0011】請求項6記載の発明は、請求項5記載の電界発光素子の製造方法であって、前記シール材は、光硬化性樹脂でなることを特徴としている。

【0012】請求項7記載の発明は、請求項5又は請求項6に記載の電界発光素子の製造方法であって、前記保護膜は、有機保護膜と無機保護膜とを積層してなることを特徴としている。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、この発明に係る電界発光素子及びその製造方法の詳細を図面に示す実施形態に基づいて説明する。

【0014】まず、図1に示すように、透明基板1の上に複数のアノード電極2を平行に形成する。ここで、透明基板1の材料としては、ポリエステル、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポスルホン、ポリエーテルケトンなどのプラスチックや、ガラスなどの透明材料を用いる。また、アノード電極2の材料としては、アルミニウム(Al)、金(Au)、銀(Ag)、マグネシウム(Mg)、ニッケル(Ni)、亜鉛-バナジウム(ZnV)、インジウム(In)、スズ(Sn)などの単体や、これらの化合物或いは混合物や、金属フィラーが含まれる導電性接着剤などで構成される。このアノード電極2の形成は、好ましくはスパッタリング、イオンプレーティング、真空蒸着法によって行われ形成するが、スピンコータ、グラビアコータ、ナイフコータなどによる印刷や、スクリーン印刷、フレキソ印刷などを用いて形成してもよい。そして、アノード電極2の光透過率は、80%以上に設定することが好ましい。

【0015】次に、図2に示すように、本実施形態では、アノード電極2における、後記する正孔輸送層4と接合させる表面を、露出させる開口部3Aを有する層間絶縁膜3を、アノード電極2を含む透明基板1上に形成する。この層間絶縁膜3は、例えばSiO₂をCVD法により基板全面に堆積させた後、フォトリソグラフィ技術及びエッチング技術を用いてパターン形成することができる。

【0016】その後、図3に示すように、少なくとも発光領域全体に亘って、順次、正孔輸送層4、電子輸送層5を積層する。この正孔輸送層4としては、例えば、カルbazol重合体とTPD:トリフェニル化合物とを共蒸着して10～1000nm(好ましくは、100～700nm)の膜厚に形成する。また、電子輸送層5としては、金属と有機配位子から形成される金属錯体化合物、好ましくは、Alq₃(トリス(8-キノリノレート)アルミニウム錯体)、Znq₂(ビス(8-キノリノレート)亜鉛錯体)、Beq₂(ビス(8-キノリノレート)ベリリウム錯体)、Zn-BTZ(2-(o-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール亜鉛)、ベリレン誘導体などを10～1000nm(好ましくは、100～700nm)の膜厚になるように蒸着して積層する。

【0017】次に、図4に示すように、電子輸送層5の上に、アノード電極2と交差する方向に沿って複数のカソード電極6を形成する。このカソード電極6は、電子輸送層5へ効率的に電子注入を行える仕事関数の低い金属、好ましくは、Mg、Sn、In、Ag、Li、Alなどの単体、又はこれらの合金で形成する。

【0018】その後、図5に示すように、カソード電極6を含む電子輸送層5及び正孔輸送層4の全体を覆うように、バラキシレン樹脂でなる有機保護膜7を形成する。この有機保護膜7の成膜法としては、CVD法、蒸着法を用いることができ、その膜厚は1000nm～10000nmとなるように形成する。その後、図6に示すように、有機保護膜7を覆うように、二酸化セリウム(CeO₂)中にSiO₂を導入してなる無機保護膜8を、膜厚が0.1nm～10000nmとなるように形成する。なお、無機保護膜8の成膜法としては、蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法を用いることができる。また、この無機保護膜8を形成するには、カソード電極6を形成した後、有機保護膜7を形成しその真空を破らずに連続成膜するか、もしくはN₂雰囲気中、又は不活性ガス中でロードロックした状態で搬送し、再度真空中において形成する。

【0019】次に、背面基板9を用意し、この背面基板9の表面の周縁に沿ってUV硬化接着剤でなるシール材10を所定の高さを有する枠形状になるように塗布する。なお、背面基板9に周回するように形成されたシール材10には、後記するUV接着剤11を注入するための注入口(図示省略する)を形成する。そして、真空装置内での減圧下(100Torr以下が好ましい)でシール材10を介して透明基板1と背面基板9とを貼り合わせて図7に示すような構造にする。このような貼り合わせの直後に、真空中、又は、窒素ガス雰囲気中や不活性ガス不活性中で、紫外光を照射してシール材10を硬化させる。なお、本実施形態では、紫外光の積算光量を100000mJ/cm²以下に設定した。

【0020】このシール材9を形成するUV硬化接着剤

は、エポキシ樹脂、絶縁性フィラー、光カチオン重合開始剤、カップリング剤、増感剤を混合してなる。

【0021】エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA形、ビスフェノールF形、ビスフェノールAD形、ビスフェノールS形、キシレノール形、フェノールノボラック形、クレゾールノボラック形、多官能形、テトラフェニロールメタン形、ポリエチレングリコール形、ポリプロピレングリコール形、ヘキサジオール形、トリメチロールプロパン形、プロピレンオキサイドビスフェノールA形、水添ビスフェノールA形、又はこれらの混合物

などがあり、好ましくは、ビスフェノールA形、ビスフェノールF形、ビスフェノールAD形、ビスフェノールS形である。

【0022】絶縁性フィラーとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレートなどの各種アクリレート、並びに、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリ塩化ビニフェノール-ホルマリン樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、フラン樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、シリコーン樹脂、酸化チタン、二酸化珪素、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、酸化アルミニウム、三酸化二アンチモン、シリカなどがあり、好ましくは、超微粒子状無水シリカ：日本アエロジル社製#130、200、300、380、OX50、TT600、MOX80、170、疎水性R-972、シリコーン処理R-202、805、812がある。

【0023】光カチオン重合開始剤としては、一般式 $(Ar-N^+X^-)$ で表せるアリルジアゾニウム塩 (Ar は、ニトロ基、メトキシ基、メルホリノ基、塩素を置換基として持つベンゼン又はベンゼン単体であり、 X^- は、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 $SbCl_6^-$ 、 BF_4^- 、 $SnCl_6^-$ 、 $FeCl_4^-$ 、 $BiCl_4^-$ である。)、一般式 (Ar_1I+X^-) 及び一般式 (Ar_2S+X^-) で表せるジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホボニウム塩 (Ar は、ニトロ基、メトキシ基、 t -ブチル基、メチル基、塩素基、アセトアミド基を置換基として持つベンゼン又はベンゼン

単体であり、 X^- は、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 、 FSO_3^- 、 $F_4PO_3^-$ 、好ましくは、 PF_6^- 、 AsF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- と Ar との塩) である。

【0024】カップリング剤としては、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロビルメチルジメトキシ*

(実施例)

アノード電極2 ITO (8Ω/□)

正孔輸送層4 トリフェニルジアミン誘導体 (TPD)、厚さ50nm

*シラン、アミノシラン、 γ -メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、 N - β -(N -ビニルベンジルアミノエチル)- γ -アミノプロビルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、 γ -クロロプロビルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロビルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシルジメチル[3-(トリメトキシシリル)プロピル]アンモニウムクロライド、 γ -クロロプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -ウレイドプロビルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロビルメチルジメトキシシランなどのシランカップリング剤が好ましく、その中でも、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロビルトリメトキシシラン、 γ -(2-アミノエチル) アミノプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロビルトリメトキシシラン、 γ -アニリノプロビルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロビルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロビルメチルジメトキシシランが、より好ましい。

【0025】増感剤としては、エリスロシン、エオシンなどのキサンテン系色素、アクリジンオレンジ、アクリジンイエロ、ベンゾフラビン、セトフラビン、ホスピンR、ベリレン、アントラセン、フェノチアジン、チオキサントン、クロルチオキサントン、ベンゾフェノン、フルオレノン、アントラキノンなどがある。

【0026】次に、図8に示すように、シール材10を介して貼り合わされた透明基板1と背面基板9との間隙に注入口からUV接着剤11を注入する。このUV接着剤11は、25℃、1atmにおいてJIS K6833に規定されている粘度測定に準拠した方法で、粘度10000mPa・s以下(好ましくは、100mPa・s以下)に調整して注入する。注入後は、UV接着剤11を直ちに減圧下、不活性ガス雰囲気中、又は窒素ガス雰囲気中でUV照射して硬化させる。このようにして、図8に示すような電界発光素子12の製造することにより透明基板1と背面基板9との貼り合わせによる応力がシール剤10で緩和されるため、カソード電極6が正孔輸送層4及び電子輸送層5を突き破りアノード電極2とショートすることを防止でき、またUV接着剤11は流体であるため、注入時に正孔輸送層4及び電子輸送層5に強い応力がかからない。

【0026】次に、本実施形態の電界発光素子12の実施例の詳細な構成を以下に示す。

- 電子輸送層5 Alq3: (8-ハイドロキシキノリンアルミニウム、厚さ50nm)
- カソード電極6 MgIn、厚さ400nm
- シール材10 成分
- エポキシ(ビスフェノールA)
 - 油化シェル製828(エポキシ当量190)60部
 - 油化シェル製1001(エポキシ当量470)40部
 上記エポキシを基剤100部に対して、以下、
 - 光カチオン重合開始剤
 - メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5部
 - 無機充填剤(シリカ)
 - 日本アエロジル製R-927(シリカパウダー)10部
 - シランカップリング剤
 - 東レ・ダウコーニング・シリコン製γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン0.1部
- UV接着剤11 成分
- エポキシ(ビスフェノールA); 東都化成製YD-119(エポキシ当量200)80部
 - 3級カルボン酸グリシジルエステル; 東都化成製ネオトートE(エポキシ当量260)20部
- エポキシと3級カルボン酸グリシジルエステルを基剤100部に対して
- 光カチオン重合開始剤
 - メトキシフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート0.5部
 - 無機充填剤(シリカ)
 - 日本アエロジル製R-927(シリカパウダー)5部
 - シランカップリング剤
 - 東レ・ダウコーニング・シリコン製γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン0.1部

上記した構成の実施例において、シール材10をUV樹脂で形成し、透明基板1と背面基板9とシール材10との間にUV接着剤11を注入した実施例1〜3と、背面基板9の周縁部を周回するシール材10を形成せず背面基板9の全面にシール材10の材料であるUV樹脂を電界発光素子部を覆う厚さに塗布した比較例1〜3を用意し、これらを80℃の環境で、黒点(ダークスポット)の成長(黒点の直径)を経時的に測定した結果を図9に示す。

【0027】上記図9に示すように、実施例1〜3及び比較例1〜3のすべてが80℃の条件下で黒点の直径が約65μm以下であり、有機層の劣化を有効に抑えて黒点の成長を抑制することができた。特に、シール材料10を形成し、UV接着剤11を注入した実施例1〜3では比較例1〜3よりも黒点の成長を抑制することが判った。以上、実施形態について説明した、本発明はこれに限定されるものではなく、構成の要旨に付随する各種の変更が可能である。例えば、上記した実施形態では、有機層として正孔輸送層4と電子輸送層5とを積層した2

層構造の場合について説明したが、これらの間に発光層を介在させる構成としてもよい。

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、この発明によれば、黒点の発生・成長を抑制し、発光寿命の長い電界発光素子を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電界発光素子の製造方法の実施形態を示す工程断面図。

40 【図2】実施形態の工程断面図。

【図3】実施形態の工程断面図。

【図4】実施形態の工程断面図。

【図5】実施形態の工程断面図。

【図6】実施形態の工程断面図。

【図7】実施形態の工程断面図。

【図8】実施形態の電界発光素子を示す断面図。

【図9】実施例と比較例の黒点成長の測定結果を示すグラフ。

【符号の説明】

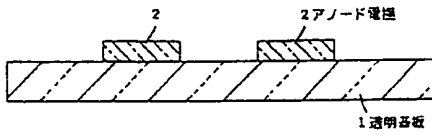
1 透明基板(前面基板)

- 9
2 アノード電極（前面電極）
4 正孔輸送層
5 電子輸送層
6 カソード電極（背面電極）
7 有機保護膜
8 無機保護膜

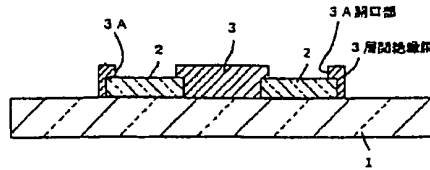
- * 9 背面基板
10 シール材
11 UV接着剤（光硬化性樹脂）またはUV接着剤が硬化されたもの
12 電界発光素子

*

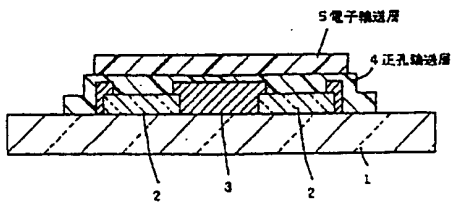
【図1】



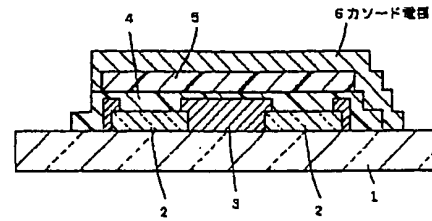
【図2】



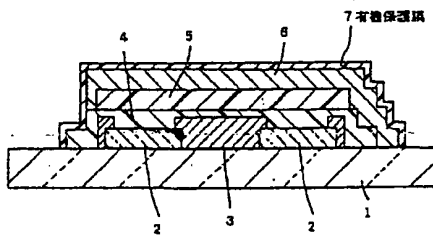
【図3】



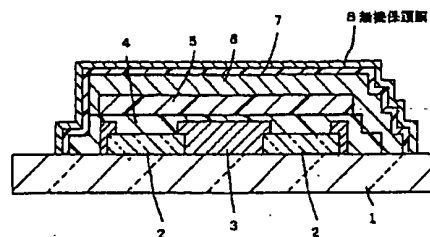
【図4】



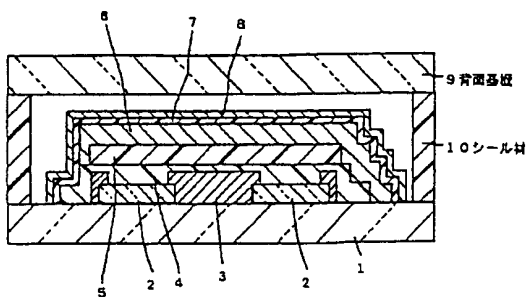
【図5】



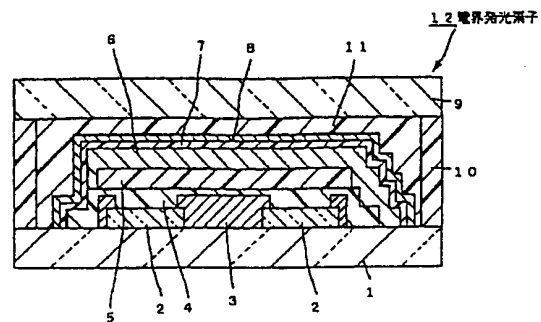
【図6】



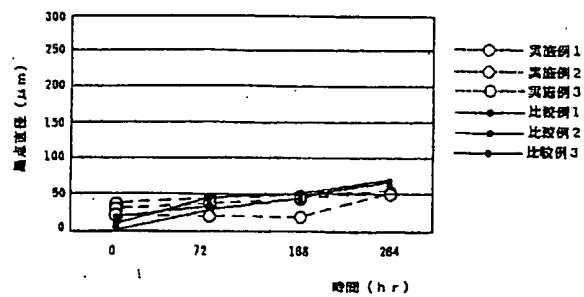
【図7】



【図8】



〔図9〕



フロントページの続き

(72)発明者 河野 一郎

東京都八王子市石川町2951番地の5 カシ
オ計算機株式会社八王子研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB08 AB12 AB13 AB18 BB01

BB02 DA01 DB03 EA01 EB00

EC00 FA02

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-068050

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/04
H05B 33/10

(21)Application number : 10-251805

(71)Applicant : CASIO COMPUT CO LTD

(22)Date of filing : 24.08.1998

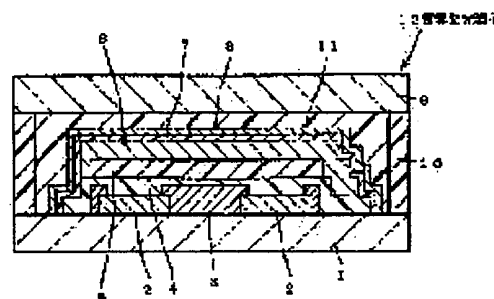
(72)Inventor : KOMAKI MASANORI
OKADA OSAMU
KONO ICHIRO

(54) ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electroluminescent element which suppresses generation and growth of dark spots and has long service life for luminescence.

SOLUTION: Anodes 2, a positive hole transporting layer 4, an electron transport layer 5 and a cathode 6 are formed on a transparent substrate 1, to form an electroluminescent part. The whole electroluminescent part is covered with an organic protective film 7 and an inorganic protective film 8. A back substrate 9 is laminated opposite to the transparent substrate 1 via a sealing member 10 made of a UV setting resin, then the sealing member 10 is cured. Thereafter, a UV adhesive 11 is injected into a gap between both the substrates 9, 1 and is cured. The electroluminescent element 12 formed in this manner can prevent infiltration of air by the organic protective film 7 and the inorganic protective film 8. In addition, the use of the sealing member 10 and the UV adhesive 11 made of the photosetting resin can suppress the generation of gas from them at curing, which also efficiently suppresses the deterioration of the electron transporting layer 5 and the back electrode 6, further suppresses generation and growth of dark spots.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

IPD and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] They are the electroluminescence devices by which the laminating of a front electrode, an electroluminescence layer, and the back plate was carried out one by one on the front substrate. At least, a protective coat is formed so that said electroluminescence layer and back plate may be covered. Electroluminescence devices characterized by a photo-setting resin being hardened by this space and coming to fill it up while the perimeter of the space across which said front substrate and the tooth-back substrate which counters are arranged, and it faces above said protective coat with said front substrate and said tooth-back substrate is surrounded by the sealant.

[Claim 2] Said protective coats are electroluminescence devices according to claim 1 characterized by coming to carry out the laminating of an organic protective coat and the inorganic protective coat.

[Claim 3] Said inorganic protective coats are electroluminescence devices according to claim 2 characterized by coming to introduce SiO₂ into a cerium dioxide (CeO₂).

[Claim 4] Said sealants are electroluminescence devices according to claim 1 to 3 characterized by being formed by the photo-setting resin.

[Claim 5] The process which carries out the laminating of a front electrode, an electroluminescence layer, and the back plate one by one on a front substrate. The process on said front substrate which forms a wrap protective coat for an electroluminescence layer and a back plate at least. The process which goes around and forms a sealant along the periphery of a tooth-back substrate, and the process which sticks said front substrate and tooth-back substrate through said sealant, and closes said front electrode, an electroluminescence layer, a back plate, and a protective coat among said both substrates. The manufacture approach of the electroluminescence devices characterized by having the process which makes the gap between said both substrates pour in and harden a photo-setting resin.

[Claim 6] Said sealant is the manufacture approach of the electroluminescence devices according to claim 5 characterized by becoming by the photo-setting resin.

[Claim 7] Said protective coat is the manufacture approach of the electroluminescence devices according to claim 5 or 6 characterized by coming to carry out the laminating of an organic protective coat and the inorganic protective coat.

[Translation done.]

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electroluminescence devices which used the organic electroluminescence (electroluminescence) ingredient, and its manufacture approach.

[0002]

[Description of the Prior Art] The electroluminescence devices which used the organic electroluminescence ingredient for the luminous layer have high visibility in order to perform self-luminescence, since they are solid-state components, they are excellent in shock resistance, and they attract attention as what realizes a direct-current low-battery driver element. The electroluminescence devices using such an organic electroluminescence ingredient had the trouble which obstructs utilization with missing mothball dependability (life) as compared with the inorganic thin film (organic distributed inorganic EL element), for example, the inorganic thin film of a ZnS:Mn system. However, recently, amelioration of the organic material which forms an organic thin film layer, amelioration of a cathode metallic material, and research of passivation (gas barrier film) progress, and it has been improved also in an environmental neglect reliability trial. As electroluminescence devices which used the organic electroluminescence ingredient layer for the luminous layer, by doping laser coloring matter to the luminous layer further with development of two-layer mold structure (an electron hole transportation layer and luminous layer), luminous efficiency is improved and the report to which the reduction-by-half life at the time of a component drive also exceeds 10,000 hours is made.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, the point that that by which measurement of such a reduction-by-half life of electroluminescence devices was measured in the environment of the ordinary temperature under nitrogen-gas-atmosphere mind, an inert gas ambient atmosphere, and a vacuum is most, and lacks in the dependability in actual use is pointed out. Moreover, there is growth of the dark spot which is a nonluminescent field with degradation of an organic layer as one of the big troubles in such electroluminescence devices. Growth is promoted because this dark spot gives the heat history 100 degrees C or more in a closure process, or growth is promoted by the effect of the gas which comes out of adhesion resin etc. Furthermore, in such electroluminescence devices, the problem of the low gas barrier nature in existing adhesion resin (closure resin) etc. is pointed out.

[0004] This invention aims at offering the electroluminescence devices which controlled generating and growth of a dark spot, and its manufacture approach.

[0005]

[Means for Solving the Problem] Invention according to claim 1 one by one on a front substrate A front electrode, an electroluminescence layer, Back plates are the electroluminescence devices by which the laminating was carried out, and at least, a protective coat is formed so that said electroluminescence layer and back plate may be covered. While the perimeter of the space across which said front substrate and the tooth-back substrate which counters are arranged, and it faces above said protective coat with said front substrate and said tooth-back substrate is surrounded by the sealant, it is characterized by a photo-setting resin being hardened by this space and coming to fill it up.

[0006] Therefore, in invention according to claim 1, since the photo-setting resin is poured in while being able to control degradation of an electroluminescence layer, oxidation of a back plate, etc. by the open air and carrying out the closure by the front substrate, the tooth-back substrate, and the sealant, since the electroluminescence layer and the back plate are covered by the protective coat at least, the closure of the electroluminescence section can be ensured. Moreover, since the photo-setting resin poured in does not generate gas with hardening, it can control degradation of an electroluminescence layer and a back plate more.

[0007] Invention according to claim 2 is electroluminescence devices according to claim 1, and said protective

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije

2006/04/24

JP.2000-068050.A [DETAILED DESCRIPTION]

3/4 ページ

protective coat 7 may be covered. In addition, as a method of forming the inorganic protective coat 8, vacuum deposition, a sputter, and the ion plating method can be used. Moreover, in order to form this inorganic protective coat 8, after forming the cathode electrode 6, it conveys, where it carried out continuation membrane formation, without forming the organic protective coat 7 and breaking that vacuum or a load lock is carried out in N2 ambient atmosphere or inert gas, and forms into a vacuum again.

[0019] Next, the tooth-back substrate 9 is prepared, and the sealant 10 which becomes with UV hardening adhesives along the periphery of the front face of this tooth-back substrate 9 is applied so that it may become the frame configuration which has predetermined height. In addition, the inlet (an illustration abbreviation is carried out) for pouring in the UV adhesives 11 which carry out a postscript is formed in the sealant 10 formed so that it might go around to the tooth-back substrate 9. And it is made structure as stuck the transperance substrate 1 and the tooth-back substrate 9 through a sealant 10 under reduced pressure within vacuum devices (100 or less Torr) are desirable) and shown in drawing 7. Immediately after such lamination, in a vacuum or nitrogen-gas-atmosphere mind, and inert gas inactive, ultraviolet radiation is irradiated and a sealant 10 is stiffened. In addition, with this operation gestalt, the addition quantity of light of ultraviolet radiation was set as two or less 100000 mj/cin.

[0020] UV hardening adhesives which form this sealant 9 come to mix an epoxy resin, an insulating filler, an optical cationic initiator, a coupling agent, and a sensitizer.

[0021] As an epoxy resin, the bisphenol A form, a bisphenol F form, The bisphenol A D form, a bisphenol S form, a xylenol form, a phenol novolak form, A cresol novolak form, a polyfunctional form, a tetra-FENI roll methane form, A polyethylene-glycol form, a polypropylene-glycol form, a hexandiol form, There are a trimethylol propane form, a propylene oxide bisphenol A form, hydrogenation bisphenol A forms, or such mixture, and they are the bisphenol A form, a bisphenol F form, the bisphenol A D form, and a bisphenol S form preferably.

[0022] As an insulating filler, polyethylene, polypropylene, polystyrene, An acrylonitrile styrene copolymer, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer. Various acrylate, such as a polycarbonate and polymethylmethacrylate. In a list, a polyvinyl butyral, a polyvinyl formal, polyimide, A polyamide, polyester, Pori chlorination BINIF Norian-formalrin resin, Phenol resin, xylene resin, furan resin, diallyl phthalate resin, There are phenoxy resin, silicone resin, titanium oxide, a silicon dioxide, a calcium carbonate, calcium phosphate, an aluminum oxide, 3 oxidation 2 antimony, a silica, etc. preferably finely-divided-anhydrous-silica: — # made from Japanese Aerosil — there are 130, 200, 300, 380, OX50, TT600 and MOX 80 and 170, hydrophobic R-972, silicization R-202, and 805 and 812.

[0023] As an optical cationic initiator, it is the allyl compound diazonium salt (Ar) which can express with a general formula (Ar-N2+X-), it is the benzene or the benzene simple substance which has a nitro group, a methoxy group, a morpholino radical, and chlorine as a substituent, and X-is PF6-, AsF6-, SbF6-, SbCl6-, BF4-, SnCl6-, FeCl4-, and BiCl5-. The diaryl iodonium salt, thoria reel sulfo PONIUUM salt (Ar) which can be expressed with a general formula (Ar2 I+X-) and a general formula (Ar3 S+X-) It is the benzene or the benzene simple substance which has a nitro group, a methoxy group, t-butyl, a methyl group, a chlorine radical, and an acetamide radical as a substituent, X- PF6-, AsF6-, BF4-, SbF6-, ClO4-, CF3SO4-, FSO3-, and F2PO2- it is the salt of PF6-, AsF6-, BF4-, SbF6-, and Ar preferably.

[0024] As a coupling agent, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, An amino silane, gamma-methacryloxypropyl trimethoxysilane, N-beta-(N-vinylbenzyl aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane and a hydrochloride, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-mercaptop pull ROPIRU trimethoxysilane, Vinyltriethoxysilane, gamma-chloropropyltrimethoxysilane, gamma-ANIRINO propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Octadecyl dimethyl [3-(trimethoxysilyl) propyl] ammoniumchloride, gamma-chloropropyl methyl dimethoxysilane, gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, gamma-glycidoxypropyl methyl dimethoxysilane, gamma-ureido propyl triethoxysilane, Silane coupling agents, such as gamma-methacryloxypropylmethyl dimethoxysilane, are desirable. Also in it, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, gamma-ANIRINO propyltrimethoxysilane, gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, and gamma-glycidoxypropyl methyl dimethoxysilane are more desirable.

[0025] as a sensitizer — xanthene dyes, such as erythrosine and eosine, an acridine orange, the acridine yellow, a benzoflavin, SETOFURABIN, HOSUHIRIN, perylene, an anthracene, phenothiazin, a thioxan ton, a KURORU thioxan ton, a benzophenone, and full — me — non, there is anthraquinone etc.

[0026] Next, as shown in drawing 8, the UV adhesives 11 are poured into the gap of the transperance substrate 1 and the tooth-back substrate 9 which were stuck through the sealant 10 from an inlet. It sets to 25 degrees C and 1atm, and these UV adhesives 11 are JIS. It is an approach based on the measurement of viscosity specified

protective coat.

[0008] Invention according to claim 3 is electroluminescence devices according to claim 2, and it is characterized by said inorganic protective coat coming to introduce SiO2 into a cerium dioxide (CeO2).

[0009] Invention according to claim 4 is electroluminescence devices according to claim 1 to 3, and said sealant is characterized by being formed by the photo-setting resin.

[0010] The process which invention according to claim 5 is the manufacture approach of electroluminescence devices, and carries out the laminating of a front electrode, an electroluminescence layer, and the back plate one by one on a front substrate. The process on said front substrate which forms a wrap protective coat on an electroluminescence layer and a back plate at least. The process which goes around and forms a sealant along the periphery of a tooth-back substrate, and the process which sticks said front substrate and tooth-back substrate through said sealant, and closes said front electrode, an electroluminescence layer, a back plate, and a protective coat among said both substrates. It is characterized by having the process which makes the gap between said both substrates pour in and harden a photo-setting resin.

[0011] Invention according to claim 6 is the manufacture approach of electroluminescence devices according to claim 5, and said sealant is characterized by becoming by the photo-setting resin.

[0012] Invention according to claim 7 is the manufacture approach of electroluminescence devices according to claim 5 or 6, and it is characterized by said protective coat coming to carry out the laminating of an organic protective coat and the inorganic protective coat.

[0013]

[Embodiment of the Invention] It explains based on the operation gestalt which shows the detail of the electroluminescence devices concerning this invention, and its manufacture approach hereafter to a drawing.

[0014] First, as shown in drawing 1, two or more anode electrodes 2 are formed in parallel on the transperance substrate 1. Here, as an ingredient of the transperance substrate 1, plastics, such as polyester, polyacrylate, a polycarbonate, POSURUHON, and a polyether ketone, and transparent materials, such as glass, are used. Moreover, as an ingredient of the anode electrode 2, it consists of simple substances, such as aluminum (aluminum), gold (Au), silver (Ag), magnesium (Mg), nickel (nickel), zinc-vanadium (ZnV), an indium (In), and tin (Sn), these compounds or mixture, electroconductive glue with which filler metal is contained. Formation of this anode electrode 2 may be formed using printing by the spin coater, gravure coater, knife coater, etc., screen-stencil, flexographic printing, etc., although it is preferably carried out by sputtering, ion plating, and vacuum evaporation technique and being formed. And as for the light transmittance of the anode electrode 2, it is desirable to set up to 80% or more.

[0015] Next, as shown in drawing 2, with this operation gestalt, the interlayer insulation film 3 which has opening 3A in the anode electrode 2 to which the front face joined to the electron hole transportation layer 4 which carries out a postscript is exposed is formed on the transperance substrate 1 containing the anode electrode 2. After making SiO2 deposit all over a substrate with a CVD method, pattern formation of this interlayer insulation film 3 can be carried out using a photolithography technique and an etching technique.

[0016] Then, as shown in drawing 3, the whole luminescence field is covered at least and the laminating of the electron hole transportation layer 4 and the electronic transportation layer 5 is carried out one by one. As this electron hole transportation layer 4, vapor codeposition of a carbazole polymer and the TPD:triphenyl compound is carried out, and it forms in 100-1000nm (preferably 100-700nm) thickness, for example, moreover, the metal complex compound formed from a metal and an organic ligand as an electronic transportation layer 5 — preferably Alq3 (tris (8-KINORINO rate) aluminum complex), Znq2 (bis(8-KINORINO rate) zinc complex), It vapor-deposits and the laminating of Beba2 (bis(8-KINORINO rate) beryllium complex), Zn-BTZ (2-(o-hydroxyphenyl) benzothiazole zinc), the perylene derivative, etc. is carried out so that it may become 10-1000nm (preferably 100-700nm) thickness.

[0017] Next, as shown in drawing 4, two or more cathode electrodes 6 are formed on the electronic transportation layer 5 along the direction which intersects the anode electrode 2, the low metal of the work function with which this cathode electrode 6 can perform electron injection efficiently to the electronic transportation layer 5 — it forms preferably with simple substances, such as Mg, Sn, In, Ag, Li, and aluminum, or these alloys.

[0018] Then, as shown in drawing 5, the organic protective coat 7 which becomes by paraxylene resin is formed so that the electronic transportation layer 5 containing the cathode electrode 6 and the whole electron hole transportation layer 4 may be covered. As a method of forming this organic protective coat 7, a CVD method and vacuum deposition can be used, and that thickness is formed so that it may be set to 1000nm - 10000nm. Then, as shown in drawing 6, the inorganic protective coat 8 which introduces SiO2 into a cerium dioxide (CeO2), and becomes is formed so that thickness may be set to 0.1nm - 10000nm, so that the organic

http://www4.ipd.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eije

2006/04/24

JP.2000-068050.A [DETAILED DESCRIPTION]

4/4 ページ

Immediately, under reduced pressure and in an inert gas ambient atmosphere or nitrogen-gas-atmosphere mind, after impregnation carries out the UV irradiation of the UV adhesives 11, and stiffens them. Thus, it can prevent that the cathode electrode 6 breaks through the electron hole transportation layer 4 and the electronic transportation layer 5, and short-circuits with the anode electrode 2 since the stress by the lamination of the transperance substrate 1 and the tooth-back substrate 9 is eased by the sealing compound 10 when the electroluminescence devices 12 as shown in drawing 8 manufacture, and since the UV adhesives 11 are fluids, they do not require strong stress for the electron hole transportation layer 4 and the electronic transportation layer 5 at the time of impregnation.

[0026] Next, the detailed configuration of the example of the electroluminescence devices 12 of this operation gestalt is shown below.

(Example)

Anode electrode 2 ITO (Bohm/**)

Electron hole transportation layer 4 Alq3 A triphenyl diamine derivative (TPD), 50nm [in thickness] electronic transportation layer 5 : (8-hide ROKISHI quinoline aluminum, 50nm cathode electrode in thickness 6 MgIn, 400nm sealant in thickness 10 component O epoxy (bisphenol A))

The 828 (weight per epoxy equivalent 190) made from oil-ized shell 60 section The 1001 (weight per epoxy equivalent 470) made from oil-ized shell 40 section The following [epoxy / above-mentioned] to the basis 100 section O light cationic initiator Methoxypheny iodonium hexafluoro ANCHIMONE The TO 0.5 section O inorganic bulking agent (silica)

The R-927 made from Japanese Aerosil (silica powder) 10 section O A silane coupling agent Product gamma made from Toray Industries Dow Corning silicon - () [2-friend NOECHI] RU aminopropyl trimethoxysilane 0.1 section UV adhesives 11 Component O epoxy (bisphenol A); — Tohto Kasei YD-119 The 80 sections (Weight per epoxy equivalent 200) O The 3rd class carboxylic-acid glycidyl ester; Tohto Kasei neo TOTO The E(weight per epoxy equivalent 260)20 section It is the basis 100 section about epoxy and the 3rd class carboxylic-acid glycidyl ester. It receives. O light cationic initiator Methoxypheny iodonium hexafluoro ANCHIMONE The TO 0.5 section O inorganic bulking agent (silica)

The R-927made from Japanese Aerosil (silica powder) 5 section O A silane coupling agent Product gamma made from Toray Industries Dow Corning silicon - () [2-aminoethyl] In the example of a configuration of having carried out the aminopropyl trimethoxysilane 0.1 section above The examples 1-3 which formed the sealant 10 by UV resin and poured the UV adhesives 11 into the gap of the transperance substrate 1, the tooth-back substrate 9, and a sealant 10. The examples 1-3 of a comparison which did not form the sealant 10 which goes the periphery section of the tooth-back substrate 9 around, but applied the electroluminescence-devices section to wrap thickness for UV resin which is the ingredient of a sealant 10 all over the tooth-back substrate 9 are prepared. These in a 80-degree C environment. The result of having measured growth (diameter of a sunspot) of a sunspot (dark spot) with time is shown in drawing 9 R 9.

[0027] As shown in above-mentioned drawing 9, the diameter of a sunspot was about 65 micrometers or less under the conditions all the examples 1-3 and whose examples 1-3 of a comparison are 80 degrees C. degradation of an organic layer was able to be suppressed effectively and growth of a sunspot was able to be controlled. Especially, the sealing material 10 was formed and it turned out that growth of a sunspot is controlled rather than the examples 1-3 of a comparison in the examples 1-3 which poured in the UV adhesives 11. As mentioned above, various kinds of modification which is not limited to this and accompanies the summary of a configuration is possible for this invention explaining an operation gestalt. For example, although the above-mentioned operation gestalt explained the case of the two-layer structure which carried out the laminating of the electron hole transportation layer 4 and the electronic transportation layer 5 as an organic layer, it is good also as a configuration between which a luminous layer is made to be placed among these.

[Effect of the Invention] According to this invention, generating and growth of a sunspot can be controlled and the electroluminescence devices which are luminescence lives and which were merit can be realized so that clearly from the above explanation.

[Translation done.]

IPD and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

- [Drawing 1] The process sectional view showing the operation gestalt of the manufacture approach of the electroluminescence devices concerning this invention.
 - [Drawing 2] The process sectional view of an operation gestalt.
 - [Drawing 3] The process sectional view of an operation gestalt.
 - [Drawing 4] The process sectional view of an operation gestalt.
 - [Drawing 5] The process sectional view of an operation gestalt.
 - [Drawing 6] The process sectional view of an operation gestalt.
 - [Drawing 7] The process sectional view of an operation gestalt.
 - [Drawing 8] The sectional view showing the electroluminescence devices of an operation gestalt.
 - [Drawing 9] The graph which shows the measurement result of sunspot growth of an example and the example of a comparison.
- [Description of Notations]
- 1 Transparence Substrate (Front Substrate)
 - 2 Anode Electrode (Front Electrode)
 - 4 Electron Hole Transportation Layer
 - 5 Electronic Transportation Layer
 - 6 Cathode Electrode (Back Plate)
 - 7 Organic Protective Coat
 - 8 Inorganic Protective Coat
 - 9 Tooth-Back Substrate
 - 10 Sealant
 - 11 That by Which UV Adhesives (Photo-setting Resin) or UV Adhesives was Hardened
 - 12 Electroluminescence Devices

[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.